

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :

Christophe CHAU et al.

Serial No. : Unassigned

Filed : January 29, 2004

For : POROUS INORGANIC MEMBRANE CONTAINING CARBON; A PROCESS FOR ITS PREPARATION; AND USE THEREOF

031356 U.S.PTO
10/766036



012904

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s), benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
France	0301091	January 31, 2003

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,

I. William Millen, Reg. No. 19,544
Attorney for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO
& BRANIGAN, P.C.
Arlington Courthouse Plaza I
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400
Arlington, Virginia 22201
Telephone: (703) 243-6333
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: PET-2122

Date: January 29, 2004

K:\PET\2122\Submission of Priority Documents.doc

THIS PAGE BLANK (USPTO)



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine PLANCHE'.

Martine PLANCHE

SIEGE
INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE
26 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

THIS PAGE BLANK (USPTO)



INSTITUT
NATIONAUX DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa
N° 11354*02



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

DB 540 @ W / 010801

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

Réserve à l'INPI

REMISE DES PIÈCES
DATE 31 JAN 2000
LIEU 75 INPI PARIS
N° D'ENREGISTREMENT
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE
PAR L'INPI

0301081

31 JAN. 2003

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
Direction Propriété Industrielle
1 & 4 avenue de Bois Préau
92852 RUEIL MALMAISON CEDEX

Vos références pour ce dossier
(facultatif) IB/BD

C confirmation d'un dépôt par télécopie N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

Demande de certificat d'utilité

Demande divisionnaire

Demande de brevet initiale

Date

Date

Transformation d'une demande de
brevet européen Demande de brevet initiale

Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

MEMBRANE INORGANIQUE POREUSE CONTENANT DU CARBONE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation
Date N°

Pays ou organisation
Date N°

Pays ou organisation
Date N°

S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suit »

5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

Personne morale Personne physique

Nom
ou dénomination sociale

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile
ou
siège

Rue

1 & 4 avenue de Bois Préau

Code postal et ville

9218512 RUEIL MALMAISON CEDEX

Pays

FRANCE

Nationalité

FRANCAISE

N° de téléphone (facultatif)

01 47 52 62 72

N° de télécopie (facultatif) 01 47 52 70 03

Adresse électronique (facultatif)

S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

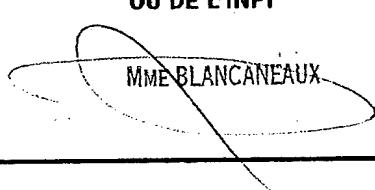
Remplir impérativement la 2^{me} page

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
 page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES		Réservé à l'INPI
DATE 31 JAN 2002		
LIEU 75 INPI PARIS		
N° D'ENREGISTREMENT		0301091
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		

DB 540 @ W / 010801

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		
Nom		
Prénom		
Cabinet ou Société		
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	11111
	Pays	
N° de téléphone (facultatif)		
N° de télécopie (facultatif)		
Adresse électronique (facultatif)		
7 INVENTEUR (S)		
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		
<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)		
8 RAPPORT DE RECHERCHE		
Établissement immédiat ou établissement différé		
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		
<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		
<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle		
VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  Mme BLANQUEAUX		

La présente invention se rapporte au domaine des membranes sélectives à des molécules non-condensables. Elle a plus précisément pour objet une membrane inorganique poreuse présentant une sélectivité de séparation élevée vis-à-vis de molécules non-condensables présentes dans une charge hydrocarbonée, ainsi qu'un 5 procédé de préparation de ladite membrane par un traitement de sélectivation et son utilisation dans des procédés de séparation.

Art antérieur

L'obtention de gaz non-condensables, tels que l'hydrogène, l'oxygène ou l'hélium, de 10 pureté élevée est souvent une contrainte à laquelle sont confrontés les industriels, de manière à pouvoir les utiliser dans différents procédés, par exemple en tant que réactif : c'est le cas de l'hydrogène pour les réactions d'hydrogénéation et de l'oxygène pour les réactions d'oxygénéation. Il est également préférable d'utiliser de l'azote de haute pureté pour l'inertage, lors du stockage industriel ou commercial de produits.

15 Parmi les gaz non-condensables, l'hydrogène présente un intérêt industriel et économique important. A l'échelle industrielle, l'hydrogène est produit par un certain nombre de procédés de transformation des hydrocarbures tels que le cacaillage catalytique en lit fluidisé (FCC selon la terminologie anglo-saxonne "Fluid Catalytic Cracking"), le vaporeformage, le reformage catalytique, la gazéification, l'oxydation partielle, le procédé autotherme, associant reformage et oxydation partielle, ou 20 encore la cokéfaction et la viscoréduction. Par ces procédés, l'hydrogène produit est obtenu en mélange avec des hydrocarbures légers (méthane, éthane, éthylène, propane et propylène essentiellement), des oxydes de carbone en particulier. Par ailleurs, compte tenu de la demande croissante en hydrogène des industries du 25 raffinage et de la pétrochimie, notamment pour les opérations de désulfuration ultime des carburants et plus généralement d'hydroconversion, il est particulièrement intéressant de récupérer l'hydrogène présent dans les effluents d'unités industrielles et de mettre en œuvre une opération de séparation par membrane. La séparation par membrane nécessite alors l'utilisation de membranes sélectives à l'hydrogène 30 pouvant être mises en œuvre dans des conditions industrielles souvent sévères (haute température, haute pression, présence de composés chimiques réactifs, de contaminants et impuretés, par exemple).

1 La séparation d'oxygène présente également un enjeu commercial et industriel, car les investissements et coûts opératoires de séparation d'air par cryogénie sont particulièrement pénalisants.

5 Parmi les membranes sélectives à l'hydrogène, il est connu de l'état de la technique des membranes organiques, généralement de type polymère organique et sous forme de fibres creuses, et des membranes denses métalliques, généralement constituées majoritairement de palladium et d'au moins un autre métal, qui forment un alliage perméable à l'hydrogène. Ces membranes, bien que présentant des

10 facteurs de séparation satisfaisants vis-à-vis de l'hydrogène, présentent des inconvénients pour leur mise en œuvre. Les membranes organiques sont peu stables en présence de traces d'aromatiques, d'oléfines et d'hydrogène sulfuré notamment. Elles se dégradent chimiquement, perdent leurs propriétés à des températures supérieures à 90-120°C et imposent une pression élevée de la charge,

15 en général dans la gamme 5-9 MPa. Les membranes métalliques nécessitent quant à elles d'opérer à une température élevée, en général de l'ordre de 400-500°C, et les flux d'hydrogène à travers ces membranes denses demeurent faibles à très faibles. Par ailleurs, ces membranes sont particulièrement sensibles à l'effet de molécules comme le monoxyde de carbone CO, le dioxyde de carbone CO₂, l'hydrogène sulfuré

20 H₂S, les oléfines, qui inhibent, empoisonnent ces membranes ou se dissolvent dans le métal (formation de sulfures et carbures métalliques), limitant le flux d'hydrogène à travers la membrane. En outre, la perméabilité à l'hydrogène de ces membranes organiques et métalliques, qui sont des matériaux denses, reste faible.

25 Il est également connu d'utiliser des membranes inorganiques poreuses, notamment des membranes zéolithiques, pour réaliser la séparation de gaz. Leurs propriétés de texture, (porosité uniforme, distribution de taille de pores très étroite) et la topologie de ces solides leur confèrent en effet un potentiel intéressant en séparation, qui est notamment basée sur la sélectivité diffusionnelle et thermodynamique (séparation

30 par effet de taille, exclusion stérique et tamisage moléculaire). Les propriétés de surface (polarité, caractère hydrophile ou hydrophobe) induisent des sélectivités de séparation par adsorption différentielle et interactions préférentielles entre la surface

de la membrane et certaines molécules d'un mélange. Ces propriétés texturales et de polarité de surface, plus généralement les propriétés physico-chimiques de la membrane zéolithique, peuvent être ajustées au cours de la synthèse du matériau (stoechiométrie et nature des précurseurs, mode d'obtention du matériau, insertion 5 directe d'atomes de substitution dans le réseau cristallin de la zéolithe notamment) et/ou de la modification post-synthèse (échange ionique dont échange cationique, imprégnation d'espèces chimiques, modification de surface par greffage chimique en phase liquide ou vapeur, traitement à la vapeur d'eau notamment). La nature de ces traitements, en particulier le traitement à la vapeur d'eau et l'échange cationique, 10 lequel nécessite une forte agitation mécanique, est peu adaptée à la modification de membranes inorganiques poreuses et ces traitements sont encore mal maîtrisés. Ces traitements, nécessitant plusieurs étapes, parfois à des températures différentes, des immersions dans des solutions de salinité, d'alcalinité ou de basicité variable, des calcinations à haute température, peuvent entraîner des fissurations sur 15 la couche sélective de la membrane et induire des défauts sur le matériau final avec pour conséquence la perte des propriétés de séparation de tels matériaux.

En particulier, concernant la séparation hydrogène/hydrocarbures au moyen d'une membrane zéolithique, il est connu qu'à basse température, les hydrocarbures 20 s'adsorbent fortement et préférentiellement à la surface ou dans la porosité de la zéolithe. L'hydrogène, quant à lui, ne peut s'adsorber sur la zéolithe et en conséquence, il ne traverse pas ou très difficilement la couche séparatrice et sélective de la membrane zéolithique. Sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique (concentrations pour les liquides ou pressions partielles pour les gaz), les 25 hydrocarbures diffusent, en phase adsorbée, à travers la porosité de la membrane zéolithique et traversent ainsi la couche séparatrice et sélective de la membrane, pour être récupérés dans le perméat. L'hydrogène est récupéré en présence d'une teneur résiduelle en hydrocarbures dans le rétentat, du côté de la membrane où circule la charge. Aux températures élevées, par exemple à 150-200°C, pour la 30 séparation d'un mélange H_2/nC_4 au moyen d'une membrane zéolithique de type structural MFI, les phénomènes d'adsorption sont moins marqués et la diffusion devient majoritaire. Les hydrocarbures s'adsorbent moins fortement sur la surface ou

5 dans la porosité de la membrane, l'hydrogène diffuse et il est récupéré en partie dans le perméat. La séparation est en général limitée et des hydrocarbures se retrouvent majoritairement dans le rétentat. La séparation H₂/hydrocarbures au moyen de membranes inorganiques poreuses demeure ainsi limitée et il est difficile, à ce jour, de séparer ou d'extraire l'hydrogène présent dans un mélange hydrocarboné avec une sélectivité élevée.

10 Aussi la présente invention se propose de remédier aux inconvénients rencontrés tant avec les membranes denses, de nature organique ou métallique, qu'avec les membranes inorganiques poreuses en fournissant une membrane inorganique poreuse sélective et perméable à des molécules non-condensables qui permette de réaliser la séparation desdites molécules présentes dans des mélanges hydrocarbonés avec une sélectivité de séparation élevée vis-à-vis de telles molécules.

15 Description de l'invention

L'objet de la présente invention est une membrane inorganique poreuse comportant au moins une phase inorganique douée de propriétés séparatrices, ladite membrane étant caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en carbone représentant de 20 0,05 à 25 % en poids par rapport à la masse de ladite phase inorganique.

La membrane selon l'invention est perméable et sélective aux molécules non-condensables dont les dimensions sont inférieures à 0,8 nm (nanomètre), de manière préférée inférieures à 0,6 nm et de manière encore plus préférée inférieures à 0,5 nm. De préférence, les molécules non-condensables auxquelles la membrane selon l'invention est sélective et perméable sont les gaz non-condensables choisis parmi l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, l'hélium, l'hydrogène sulfuré H₂S, le méthane, le monoxyde de carbone CO et le dioxyde de carbone CO₂.

La membrane inorganique poreuse selon l'invention présente avantageusement une teneur en carbone représentant de 0,1 à 10 %, et très avantageusement de 1 à 8 %, en poids par rapport à la masse de la phase inorganique douée de propriétés séparatrices.

Selon l'invention, la phase inorganique douée de propriétés séparatrices permet de réaliser la séparation sélective des molécules non-condensables citées ci-dessus et présentes dans une charge hydrocarbonée. Ladite phase inorganique présente une perméabilité et une sélectivité élevées auxdites molécules.

5 Conformément à l'invention, le carbone est présent dans au moins une partie des pores de la membrane selon l'invention et/ou au voisinage de ceux-ci. Il peut être réparti uniformément ou graduellement dans la porosité de la membrane. Lorsqu'il est réparti graduellement, la teneur en carbone représente préférentiellement de 1 à 10 3 % poids par rapport à la masse du premier tiers de la phase inorganique douée de propriétés séparatrices, de 6 à 8 % poids par rapport à la masse du deuxième tiers de la phase inorganique douée de propriétés séparatrices et de 15 à 20 % poids par rapport à la masse du troisième tiers de la phase inorganique douée de propriétés séparatrices.

Conformément à l'invention, la membrane inorganique poreuse est choisie parmi les 15 membranes zéolithiques, les membranes zéolithiques modifiées, les membranes alumino-silicates, les membranes silice, les membranes alumine et les membranes composites. Les membranes composites sont obtenues avec des phases inorganiques différentes, comme par exemple les membranes zéolithiques supportées sur alumine, sur verre, sur silice, sur carbone ou sur métal. Les 20 membranes zéolithiques modifiées peuvent être notamment des membranes zéolithiques contenant un ou plusieurs élément(s) de transition, notamment le titane, le bore, le germanium et le gallium. Parmi les membranes zéolithiques, celles dont la zéolithe est de type structural MFI, LTA, SOD, CHA, ANA, ERI, TON, AEL, EUO, MEL, MTT et FAU sont préférées. Toutes ces membranes sont bien connues de 25 l'état de la technique.

La phase inorganique douée de propriétés séparatrices est donc préférentiellement choisie parmi les zéolithes, les zéolithes modifiées, les alumino-silicates, les alumines, les silices et le mélange de deux ou plusieurs de ces phases. Il va de soi que ladite phase inorganique douée de propriétés séparatrices est poreuse.

30 Des méthodes de préparation des membranes selon l'invention sont par exemple décrites dans EP-A1-1 230 972, dans US 6,090,289, US 6,140,263, US 5,723,397 et dans WO 96/01683 et WO 00/33948.

La membrane inorganique poreuse selon l'invention est inactive sur le plan catalytique et est dépourvue de tout type d'élément catalytique au sein de son réseau poreux.

De manière générale, la préparation d'une membrane inorganique selon l'invention,

5 et particulièrement d'une membrane zéolithique, comprend : a) au moins la formation d'un gel (ou d'une solution) contenant au moins les précurseurs de ladite membrane, de préférence au moins une source de silicium et de l'eau, additionnée éventuellement d'un composé organique ; b) la cristallisation de la phase inorganique douée de propriétés séparatrices, préférentiellement une zéolithe ; et c) l'élimination 10 d'agents résiduels. Des éléments tels que le bore, le germanium, le gallium ou le titane peuvent être introduits lors de l'étape a). L'élimination des agents résiduels dans l'étape c) est généralement effectuée par traitement thermique réalisé entre 350 et 550°C, selon une programmation de températures variables ou selon un palier isotherme, dans un four sous atmosphère d'air ou sous atmosphère N₂/O₂ dans des 15 proportions variables. Une étape de lavage avec de l'eau, suivi de séchage et de calcination selon les techniques connues de l'homme du métier peut être également appliquée.

La membrane selon l'invention peut être de géométrie tubulaire, plane, spiralée ou encore sous la forme de fibres creuses ou de monolithes multi-canaux. D'autres

20 géométries peuvent également convenir. La préférence sera donnée à tout système permettant de mettre en œuvre des surfaces de membranes importantes dans un module compact, ce qui permet de traiter des débits de charge élevés avec un système compact en limitant l'encombrement, l'investissement et les coûts opératoires.

25 Selon un mode préféré de réalisation de la membrane selon l'invention, la membrane inorganique poreuse est supportée. Tout type de support inorganique peut être utilisé, comme par exemple, la silice, l'alumine, le verre, le carbone, la zircone, l'oxyde de titane, l'argile, un métal poreux, ou une association de ces matériaux. Le support peut être de géométrie tubulaire, plane, spiralée ou encore sous la forme de 30 fibres creuses ou de monolithes multi-canaux, mais toute géométrie peut *a priori* convenir. En particulier, les supports et les membranes spiralés, tubulaires ou sous forme de fibres creuses, permettent d'opérer des modules et des unités compactes

(rapport surface de membrane sur volume de l'équipement élevé). Pour la préparation d'une membrane supportée, il convient généralement de mettre en contact le gel ou la solution contenant au moins les précurseurs de ladite membrane avec un support tels que ceux décrits ci-dessus.

5 De préférence, la membrane inorganique poreuse selon l'invention est une membrane de type microporeuse, mésoporeuse ou macroporeuse. Par membrane microporeuse on entend toute membrane dont la taille des pores est strictement inférieure à 2 nm (nanomètres). Par membrane mésoporeuse, on entend toute membrane dont la taille de pores est comprise entre 2 nm et 50 nm selon la définition 10 de l'IUPAC. Selon l'invention, on entend par membrane macroporeuse, les membranes dont les dimensions des pores sont supérieures à 50 nm et inférieures à 200 nm et de préférence comprises entre 50 et 100 nm.

La porosité de ladite membrane inorganique poreuse selon l'invention peut être soit uniforme soit graduelle. La porosité de la membrane est dite uniforme lorsque la taille 15 des pores est homogène dans l'ensemble du réseau poreux de la membrane, c'est-à-dire lorsque la distribution de taille de pores est étroite. La porosité de la membrane est dite graduelle lorsque la taille des pores n'est pas homogène dans l'ensemble du réseau poreux de la membrane et qu'elle augmente graduellement sur la surface. La variation graduelle peut, selon les géométries de la membrane, être 20 modulée par exemple longitudinalement, axialement ou radialement. La différence de taille de pores, également appelée gradient de porosité, dans le réseau poreux est avantageuse pour contrôler de façon optimale la perméabilité de la membrane et/ou la sélectivité de la séparation. Par exemple, sur le premier tiers de surface de la membrane, la taille des pores est comprise entre 10 et 20 nm, de préférence entre 25 10 et 15 nm, sur le deuxième tiers de surface de la membrane, la taille des pores est comprise entre 2 et 5 nm, de préférence entre 2 et 3 nm et sur le troisième tiers de surface de la membrane, la taille des pores est inférieure à 1 nm, de préférence inférieure à 0,8 nm. De telles membranes à gradient de porosité sont déjà connues : par exemple, la membrane inorganique de porosité contrôlée de type Membralox®, 30 commercialisée par Vivendi est une membrane tubulaire à gradient de porosité longitudinal. Un autre exemple, non limitatif, concerne une membrane zéolithique supportée sur alumine mésoporeuse : le support, peut être constitué sur toute sa

longueur d'alumine poreuse de 10 nm, recouvert par de l'alumine de variété allotropique gamma avec une porosité de 5 nm sur le deuxième tiers de surface de la membrane, et recouvert de zéolithe MFI de porosité 0,55 nm obtenue par synthèse hydrothermale sur le troisième tiers de surface de la membrane.

5 La membrane inorganique poreuse selon l'invention présente une perméabilité et une sélectivité élevées aux molécules non-condensables et préférentiellement aux gaz non-condensables H₂, O₂, N₂, He, H₂S, CH₄, CO, CO₂. En particulier, les performances séparatrices de la membrane selon l'invention sont nettement améliorées par rapport aux membranes inorganiques poreuses connues de l'art
10 antérieur et ne contenant pas de carbone. Elle présente également des propriétés très satisfaisantes en termes de stabilité chimique et thermique.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation de la membrane selon l'invention comprenant un traitement sélectivant d'une membrane inorganique poreuse dépourvue de carbone visant à déposer dans les pores de ladite membrane
15 inorganique poreuse dépourvue de carbone et au voisinage de ceux-ci une quantité de carbone telle que la membrane selon l'invention présente une teneur en carbone représentant de 0,05 à 25 %, de préférence de 0,1 à 10 % et de manière très préférée de 1 à 8 %, en poids par rapport à la masse de la phase inorganique douée de propriétés séparatrices.

20 Le procédé selon l'invention comprend la mise en contact d'une membrane inorganique poreuse dépourvue de carbone et comportant au moins une phase inorganique douée de propriétés séparatrices avec une charge hydrocarbonée, dans une gamme de température comprise entre 20 et 600°C, sous une pression de 0,1 à 15MPa pendant 1 minute à 3 jours. La durée de la mise en contact est préférentiellement comprise entre 30 minutes et 24 heures et très préférentiellement entre 5 heures et 20 heures.
25

30 Selon le procédé de l'invention, la charge hydrocarbonée utilisée pour le traitement sélectivant de la membrane inorganique poreuse dépourvue de carbone et comportant au moins une phase inorganique douée de propriétés séparatrices est avantageusement choisie parmi les oléfines, les polyoléfines, les acétylènes, les polyacétylènes, les aromatiques, les polyaromatiques, les molécules comportant un ou plusieurs noyau(x) aromatique(s) avec une ou plusieurs chaîne(s)

hydrocarbonée(s), par exemple de type oléfine ou acétylène, les molécules hydrocarbonées contenant des hétéroatomes, tels que N, O, S, Si, P, et les molécules hydrocarbonées contenant des groupements fonctionnalisés tels que par exemple des groupements de type sulfonique SO_3H , carboxyliques, phosphoriques, 5 phosphoniques, chlore ou brome. Les molécules nécessaires pour la fonctionnalisation peuvent être utilisées seules, en mélange entre elles ou en présence d'un diluant, gaz, liquide ou vapeur.

Le dépôt de la charge hydrocarbonée dans les pores de la membrane inorganique poreuse dépourvue de carbone et au voisinage de ceux-ci peut être réalisé par 10 adsorption chimique ou physique, cokage, oligomérisation ou greffage chimique par réaction.

La gamme de température dans laquelle est réalisée la mise en contact de ladite membrane inorganique poreuse dépourvue de carbone avec ladite charge hydrocarbonée est de préférence comprise entre 50 et 500°C, de manière très 15 préférée comprise entre 50 et 400°C et de manière encore plus préférée comprise entre 50 et 375°C. Selon un premier mode de réalisation du procédé selon l'invention, la mise en contact de ladite membrane inorganique poreuse dépourvue de carbone avec ladite charge hydrocarbonée est réalisée à une température donnée et fixe : le traitement sélectivant de ladite membrane inorganique poreuse 20 dépourvue de carbone avec ladite charge hydrocarbonée est isotherme. Selon un deuxième mode de réalisation du procédé selon l'invention, la mise en contact de ladite membrane inorganique poreuse dépourvue de carbone avec ladite charge hydrocarbonée est réalisée par la mise en œuvre d'une programmation thermique non-isotherme. Cette programmation thermique non-isotherme peut par exemple 25 comporter au moins deux étapes constituées par une montée en température entre 25 et 500°C, de préférence entre 25 et 400°C, suivie d'une redescente en température, par exemple inférieure à 200°C, de préférence inférieure à 100°C. La programmation thermique non-isotherme peut aussi comporter successivement au moins trois étapes constituées par une montée en température entre 50°C et 400°C, 30 par un palier de température de durée variable, par exemple de 1 minute à 48 heures, et par une redescente en température, par exemple inférieure à 200°C.

D'autres programmations thermiques non-isothermes peuvent bien évidemment être envisagées.

La membrane inorganique poreuse dépourvue de carbone et soumise audit traitement sélectivant avec ladite charge hydrocarbonée est choisie parmi les 5 membranes zéolithiques, les membranes zéolithiques modifiées, les membranes alumino-silicates, les membranes silice, les membranes alumine et les membranes composites. Les membranes composites sont obtenues avec des phases inorganiques différentes comme par exemple les membranes zéolithiques supportées sur alumine, sur verre, sur silice, sur carbone ou sur métal. Les 10 membranes zéolithiques modifiées peuvent être notamment des membranes zéolithiques contenant un ou plusieurs élément(s) de transition comme le titane, le bore, le germanium, ou le gallium. Parmi les membranes zéolithiques, celles dont la zéolithe est de type structural MFI, LTA, SOD, CHA, ANA, ERI, TON, AEL, EUO, MEL, MTT et FAU sont préférées. Toutes ces membranes sont bien connues de 15 l'état de la technique.

Ladite membrane inorganique poreuse dépourvue de carbone est une membrane de type microporeuse, mésoporeuse ou macroporeuse. Les définitions des termes microporeux, mésoporeux et macroporeux au sens de la présente invention sont données plus haut dans cette description de l'invention. Ladite membrane 20 inorganique poreuse dépourvue de carbone peut présenter une porosité uniforme ou graduelle.

Lorsqu'il s'agit d'utiliser la membrane inorganique poreuse selon l'invention pour la séparation d'un gaz non condensable contenu dans une charge hydrocarbonée, le traitement sélectivant de la membrane inorganique dépourvue de carbone et 25 comportant au moins une phase inorganique douée de propriétés séparatrices est avantageusement réalisée directement avec ladite charge hydrocarbonée contenant le gaz à séparer (*traitement in situ*).

Le traitement sélectivant au moyen d'une charge hydrocarbonée de ladite membrane inorganique poreuse dépourvue de carbone est également particulièrement adapté 30 pour la suppression de défauts ou de fissures dans une telle membrane. En effet, le dépôt d'espèces hydrocarbonées peut se faire dans les défauts de la phase

inorganique douée de propriétés séparatrices et ainsi limiter la présence de défauts, sans propriétés de séparation, dans une membrane.

La présence de coke et/ou d'espèces hydrocarbonées dans les pores de la membrane selon l'invention et au voisinage de ceux-ci permet de modifier et de 5 moduler les propriétés texturales ainsi que la polarité de surface du matériau. Par le bouchage au moins partiel des pores au moyen de carbone entraînant une réduction de la taille des pores et/ou un empoisonnement des sites actifs acides de surface, la membrane inorganique selon l'invention démontre des performances séparatrices très satisfaisantes et considérablement améliorées par rapport à une membrane 10 inorganique poreuse dépourvue de carbone.

La membrane inorganique poreuse selon l'invention est adaptée pour être utilisée dans la séparation de molécules non-condensables contenues dans une charge hydrocarbonée, ladite séparation pouvant être réalisée dans un large domaine de température, de préférence entre 10 et 600°C, de pression, de préférence entre 0,1 15 et 15 MPa, et de concentration de molécules chimiques, notamment hydrocarbures et gaz, issues d'unités du raffinage, de la pétrochimie et du traitement du gaz. La membrane selon l'invention est particulièrement adaptée pour être utilisée dans la séparation sélective de gaz non-condensables choisis parmi l'hydrogène, l'oxygène, l'hélium, l'azote, l'hydrogène sulfuré H₂S, le monoxyde de carbone CO, le dioxyde de 20 carbone CO₂ et le méthane, contenus dans une charge hydrocarbonée, par exemple, un effluent issu d'une unité de raffinerie ou de pétrochimie.

La membrane inorganique poreuse selon l'invention peut être utilisée dans une opération unitaire de séparation, ou en combinaison avec une autre opération de séparation, comme la distillation, l'adsorption, l'absorption par solvant, ou bien 25 encore en association avec d'autres opérations de séparation par membrane.

Un autre objet de la présente invention est l'utilisation de la membrane selon l'invention en association avec au moins un catalyseur. L'association de la membrane selon l'invention à un catalyseur permet ainsi de coupler la séparation 30 d'un gaz non-condensable, de préférence l'hydrogène et l'oxygène, contenu dans une charge hydrocarbonée avec une réaction catalytique. Tout type de catalyseur connu de l'homme du métier peut être utilisé en association avec la membrane selon

l'invention. L'édit catalyseur se présente généralement sous forme divisée, par exemple sous forme de billes, de grains ou d'extrudés. L'association de la membrane de l'invention avec un catalyseur peut revêtir différentes formes. Le catalyseur et la membrane peuvent être associés dans un même réacteur de manière à former un réacteur membranaire qui se présente préférentiellement sous forme tubulaire, mais toute géométrie est *a priori* envisageable. Le catalyseur et la membrane selon l'invention peuvent également être associés en couplant ladite membrane à un réacteur catalytique, le réacteur catalytique et la membrane formant deux entités distinctes. L'association de la membrane selon l'invention à un catalyseur est avantageusement utilisée pour réaliser des réactions d'hydroconversion d'hydrocarbures, lesquelles nécessitent de l'hydrogène. Par exemple, l'association membrane/catalyseur est utilisée dans les réactions d'hydrogénéation, notamment d'hydrogénéation sélective, d'hydroisomérisation et d'hydrodésulfuration pour coupler une distribution d'hydrogène avec l'une de ces réactions. Selon ce mode de réalisation de l'invention consistant à utiliser la membrane selon l'invention en association avec un catalyseur pour réaliser des réactions d'hydroconversion de charges hydrocarbonées, et préférentiellement des réactions d'hydrogénéation de composés insaturés, la membrane selon l'invention est sélective à l'hydrogène et joue le rôle de distributeur sélectif d'hydrogène au niveau du lit catalytique, en aval de la membrane ; l'hydrogène, mis au contact direct de la face amont de la membrane selon l'invention et ayant traversé sélectivement ladite membrane, se retrouve ainsi dans l'espace aval de la membrane où il réagit dans la zone réactionnelle du réacteur avec la charge hydrocarbonée. Les conditions opératoires pour la mise en œuvre d'une telle réaction d'hydroconversion, et préférentiellement d'une réaction d'hydrogénéation, sont généralement les suivantes :

- pression d'alimentation de la charge hydrocarbonée : de 0,1 à 6 MPa, de préférence de 0,2 à 5 MPa et de manière plus préférée de 0,7 à 4 MPa ;
- pression d'hydrogène (en amont de la membrane) : de 0,1 à 3 MPa, de manière plus préférée de 0,2 à 2 MPa et de manière encore plus préférée de 0,2 à 1,5 MPa.
- température : de 5 à 300°C, de préférence de 10 à 200°C et de manière plus préférée 15 à 150°C.

- vitesse volumique horaire (VVH) de la charge contenant le(s) composé(s) à hydrogénier : de 0,05 à 50 h^{-1} , de préférence de 1 à 20 h^{-1} et de manière plus préférée de 2 à 10 h^{-1} par rapport au catalyseur mis en jeu dans la réaction d'hydrogénéation.
- 5 L'association de la membrane selon l'invention à un catalyseur est également avantageusement utilisée pour réaliser des réactions d'oxydation notamment des réactions d'oxydation partielle. Il peut s'agir par exemple de l'oxydation de composés organiques tels que les oléfines, les acétyléniques, les alcanes, les naphtènes et les alkylaromatiques.
- 10 Lorsque la membrane selon l'invention présente une porosité graduelle (gradient de porosité) et qu'elle est utilisée en association avec un catalyseur dans un réacteur catalytique membranaire, il est préféré, par exemple, que la taille des pores de la membrane soit plus élevée sur la fraction de membrane située à proximité de l'entrée dudit réacteur où la charge hydrocarbonée contenant les composés à convertir est introduite, que sur la fraction de membrane éloignée de l'entrée du réacteur.
- 15

EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent l'invention et ne doivent en aucun cas être
20 considérés comme limitatifs.

Exemple 1 : membrane zéolithique MFI dépourvue de carbone (non conforme à l'invention)

- 25 Dans cet exemple, une membrane zéolithique de type MFI (selon la nomenclature IUPAC), supportée sur un tube d'alumine poreuse, est préparée selon le mode suivant : La membrane est préparée par cristallisation hydrothermale d'une solution contenant du silicium (Aérosil 380, Degussa), de l'hydroxyde d'ammonium tétrapropylé TPAOH (Fluka) et de l'eau (solution de stoechiométrie 1 SiO_2 , 0,4
- 30 TPAOH, 22,3 H_2O), soumise durant 72 h à un traitement à 175°C, en présence d'un support d'alumine de variété allotropique alpha (Pall), de géométrie tubulaire. La membrane obtenue, de géométrie tubulaire, est calcinée sous air à 450°C afin de

4 dégrader le composé organique TPAOH. La caractérisation par diffraction des
5 rayons X et la perméation de gaz (nC_4H_{10} / iC_4H_{10}) confirme que la membrane est une
10 membrane zéolithique MFI (diamètre des pores de 0,55 nm environ) supportée sur
15 alumine.

5 La membrane MFI obtenue est utilisée pour séparer de l'hydrogène dans un mélange
contenant de l'hydrogène, du butadiène et de l'argon. Du butadiène mélangé à de
l'argon (11,1 % et 88,9 % respectivement, débit total 16,6 mL/mn sous 0,1 MPa) est
10 introduit dans l'espace interne (aval) de la membrane (surface interne de la
membrane). Dans l'espace externe (amont) de la membrane, de l'hydrogène (58,4 %
15 dans de l'argon) est introduit (3,3 mL/mn, 0,1 MPa), au contact de la surface externe
(face amont) de la membrane. La séparation est réalisée à une température de 30°C
et sous une pression de 0,1 MPa. L'effluent (rétentat) résultant de cette expérience
admet les compositions suivantes : H_2 /Butadiène/Ar: 4,4/6,5/89,1%, avec un rapport
H₂/butadiène égal à 0,68. Par ailleurs, les flux ayant traversé la membrane (perméat)
15 contiennent 8,6% de butadiène (et également 46,6% d'hydrogène et 44,9% d'argon).

Les résultats montrent que la membrane permet non seulement le transfert
d'hydrogène, mais également celui des hydrocarbures. Le facteur de séparation
(égal ici au rapport des concentrations d'hydrogène dans le perméat 46,6% et dans
20 l'alimentation externe 58,4% divisé par le rapport de concentrations de butadiène
dans le perméat 8,6% et dans l'alimentation interne 11,1%) est proche de 1.

La membrane MFI ainsi préparée est également caractérisée par perméation de
butane linéaire (diamètre cinétique 0,43 nm) et isobutane (0,49 nm). Durant les
25 mesures de perméation de gaz, la membrane est soumise à une différence de
pression, la pression du côté amont où circule la charge (du butane linéaire nC_4H_{10}
pur ou de l'isobutane pur iC_4H_{10}) est maintenue constante à 0,15 MPa absolu et la
pression du côté aval, où l'on récupère le perméat après extraction sélective d'une
30 partie des molécules présentes dans la charge, est la pression atmosphérique. Cette
différence de pression constitue la force motrice du transfert à travers la membrane.
Le débit de gaz traversant la membrane est mesuré au moyen d'un débitmètre
volumique. Le seuil de détection est inférieur à 0,002 mL/mn soit environ 10^{-6}

mol/m².s de n-butane ou isobutane. La mesure des débits de gaz traversant la membrane est effectuée avec les corps purs n-butane et isobutane. Durant les mesures de perméation de gaz, la température est maintenue à 180°C. La membrane est également traitée sous flux de gaz inerte à 200°C entre les mesures de perméation de butane linéaire et ramifié. La perméance au n-butane est égale à 2,2.10⁷.mol nC₄H₁₀/m².s.Pa et celle à l'isobutane est égale à 0,13 mol iC₄H₁₀/m².s.Pa.

Exemple 2 : membrane zéolithique MFI contenant du carbone (conforme à l'invention)

La membrane zéolithique MFI obtenue dans l'exemple 1 est soumise à un traitement sélectivant de manière à ce qu'elle contienne une teneur en carbone qui représente 6,5% poids par rapport à la masse de la phase zéolithique MFI. La face externe (amont) de la membrane (côté alimentation et rétentat) est maintenue sous atmosphère de 1,3-butadiène dilué dans de l'argon (10% en volume, à une vitesse volumique de 79 micromoles/mn de butadiène) sous une pression de 0,1 MPa pendant 5 h. De l'hydrogène (84 micromoles/mn, 55%) est utilisé pour balayer la face interne (aval) de la membrane (côté perméat). La température suit une programmation (1°C/mn) entre 30 et 90°C puis un retour à température ambiante (25°C) est programmée. Après retour à température ambiante, la membrane zéolithique MFI présente une teneur en carbone représentant 6,5% poids par rapport à la masse de la phase zéolithique MFI.

Dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1, du butadiène mélangé à de l'argon (11,0% et 89,0% respectivement, débit total 17,0 mL/mn sous 0,10MPa) est introduit dans l'espace interne (aval) de la membrane ainsi préparée (surface interne de la membrane). Dans l'espace externe (amont) de cette membrane, de l'hydrogène (58,6% dans de l'argon) est introduit (3,3 mL/mn, 0,10MPa), au contact de la surface externe (face amont) de la membrane. L'effluent (rétentat) résultant de cette expérience admet les compositions suivantes: H₂/Butadiène/Ar: 4,5/10,4/85,2%, avec un rapport H₂/butadiène égal à 0,43. Par ailleurs, les flux ayant traversé la membrane (perméat) contiennent 0,2% de



butadiène (et également 50,2% d'hydrogène et 49,6% d'argon). Le facteur de séparation (égal ici au rapport des concentrations d'hydrogène dans le perméat 50,2% et dans l'alimentation externe 58,6% divisé par le rapport de concentrations de butadiène dans le perméat 0,2% et dans l'alimentation interne 11,0%) atteint la 5 valeur de 47.

La membrane selon l'invention montre ainsi des propriétés de séparation très élevées et nettement améliorées par rapport à une membrane n'ayant pas été traitée par une charge hydrocarbonée (cf. exemple 1). La membrane selon l'invention est 10 hautement sélective et perméable à l'hydrogène. Cette amélioration des performances apparaît liée à une modification des propriétés de texture (porosité) et de polarité de surface, par dépôt d'espèces hydrocarbonées dans la porosité et/ou à son voisinage.

15 **Exemple 3 :** utilisation d'une membrane MFI en association avec un catalyseur dans une réaction d'hydrogénéation sélective du butadiène.

La membrane inorganique poreuse MFI obtenue dans l'exemple 2 est associée à des grains de catalyseur divisé de type LD271 (2,8g, Axens), à base de palladium 20 supporté sur alumine, lesquels sont introduits dans l'espace interne (aval) de ladite membrane zéolithe sous forme tubulaire. L'alimentation (19,4mL/mn, 0,105 MPa, butadiène 10,4%, hydrogène 3,4%, argon 86,2%) est introduite dans l'espace interne (aval) de la membrane, au contact du catalyseur maintenu à 30°C. Le rapport hydrogène sur butadiène vaut 0,32. La vitesse spatiale en poids (en dénomination 25 anglosaxonne Weight Hourly Space Velocity) est 0,1h⁻¹ (en gramme de butadiène par heure et par gramme de catalyseur). Dans l'espace externe (amont) de la membrane, de l'hydrogène est introduit au contact de la face amont de la membrane (28,9 ml/mn, 0,105 MPa, 100% H₂). Cet hydrogène, qui représente 68% de l'hydrogène nécessaire à la réaction d'hydrogénéation sélective diffuse sélectivement 30 à travers la membrane et réagit ensuite au niveau du lit catalytique dans l'espace aval de la membrane.

Dans ces conditions, la conversion du butadiène, mesurée par chromatographie en phase gazeuse, atteint 99,1% et la sélectivité en produit d'hydrogénéation sélective, les butènes, atteint 98,6%. La membrane selon l'invention permet de distribuer l'hydrogène nécessaire pour la réaction vers le catalyseur. La diffusion à travers la 5 membrane se fait de manière contrôlée et permet ainsi d'obtenir des conversions de butadiène élevées, avec des sélectivités de réaction très élevées (les butènes étant produits très majoritairement).

REVENDICATIONS

1. Membrane inorganique poreuse comportant au moins une phase inorganique douée de propriétés séparatrices caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en carbone représentant de 0,05 à 25% en poids par rapport à la masse de ladite phase inorganique.
- 5 2. Membrane inorganique poreuse selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en carbone représentant de 0,1 à 10% en poids par rapport à la masse de ladite phase inorganique.
- 10 3. Membrane inorganique poreuse selon la revendication 2 caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en carbone représentant de 1 à 8% en poids par rapport à la masse de ladite phase inorganique.
4. Membrane inorganique poreuse selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le carbone y est réparti uniformément dans la porosité.
- 15 5. Membrane inorganique poreuse selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le carbone y est réparti graduellement dans la porosité.
6. Membrane inorganique poreuse selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce qu'elle est choisie parmi les membranes zéolithiques, les membranes zéolithiques modifiées, les membranes alumino-silicates, les
- 20 membranes silice, les membranes alumine et les membranes composites.
7. Membrane inorganique poreuse selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce qu'elle est supportée.
8. Membrane inorganique poreuse selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisée en ce qu'elle présente une taille de pores strictement inférieure à 2 nm.
- 25 9. Membrane inorganique poreuse selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisée en ce qu'elle présente une taille de pores comprise entre 2 et 50 nm.
10. Procédé de préparation d'une membrane inorganique poreuse selon l'une des revendications 1 à 9 comprenant la mise en contact d'une membrane inorganique poreuse dépourvue de carbone et comportant au moins une phase inorganique douée de propriétés séparatrices avec une charge hydrocarbonée dans une gamme de température comprise entre 20 et 600°C, sous une pression de 0,1 à 15 MPa, pendant 1 minute à 3 jours.

11. Procédé de préparation selon la revendication 10 tel que ladite charge hydrocarbonée est choisie parmi les oléfines, les polyoléfines, les acétylènes, les polyacétylènes, les aromatiques, les polyaromatiques, les molécules comportant un ou plusieurs noyau(x) aromatique(s) avec une ou plusieurs chaîne(s) hydrocarbonée(s), les molécules hydrocarbonées contenant des hétéroatomes et les molécules hydrocarbonées contenant des groupements fonctionnalisés.
12. Procédé de préparation selon la revendication 10 ou 11 tel que ladite mise en contact est réalisée à température isotherme.
13. Procédé de préparation selon la revendication 10 ou 11 tel que ladite mise en contact est réalisée par la mise en œuvre d'une programmation thermique non isotherme.
14. Utilisation d'une membrane selon l'une des revendications 1 à 9 ou préparée selon l'une des revendications 10 à 13 dans la séparation de molécules non-condensables de dimensions inférieures à 0,8 nm contenues dans une charge hydrocarbonée.
15. Utilisation selon la revendication 14 telle que lesdites molécules non-condensables sont choisies parmi l'hydrogène, l'oxygène, l'hélium, l'azote, l'hydrogène sulfuré H_2S , le monoxyde de carbone CO, le dioxyde de carbone CO_2 et le méthane.
16. Utilisation d'une membrane selon l'une des revendications 1 à 9 ou préparée selon l'une des revendications 10 à 13 en association avec au moins un catalyseur.
17. Utilisation selon la revendication 16 dans des réactions d'hydroconversion d'hydrocarbures.
18. Utilisation selon la revendication 16 dans des réactions d'oxydation.

11. Procédé de préparation selon la revendication 10 tel que ladite charge hydrocarbonée est choisie parmi les oléfines, les polyoléfines, les acétylènes, les polyacétylènes, les aromatiques, les polyaromatiques, les molécules comportant un ou plusieurs noyau(x) aromatique(s) avec une ou plusieurs chaîne(s) hydrocarbonée(s), les molécules hydrocarbonées contenant des hétéroatomes et les molécules hydrocarbonées contenant des groupements fonctionnalisés.
5
12. Procédé de préparation selon la revendication 10 ou 11 tel que ladite mise en contact est réalisée à température constante.
13. Procédé de préparation selon la revendication 10 ou 11 tel que ladite mise en contact est réalisée par la mise en œuvre d'une programmation thermique non isotherme.
10
14. Utilisation d'une membrane selon l'une des revendications 1 à 9 ou préparée selon l'une des revendications 10 à 13 dans la séparation de molécules non-condensables de dimensions inférieures à 0,8 nm contenues dans une charge hydrocarbonée.
15
15. Utilisation selon la revendication 14 telle que lesdites molécules non-condensables sont choisies parmi l'hydrogène, l'oxygène, l'hélium, l'azote, l'hydrogène sulfuré H₂S, le monoxyde de carbone CO, le dioxyde de carbone CO₂ et le méthane.
20. 16. Utilisation d'une membrane selon l'une des revendications 1 à 9 ou préparée selon l'une des revendications 10 à 13 en association avec au moins un catalyseur.
17. Utilisation selon la revendication 16 dans des réactions d'hydroconversion d'hydrocarbures.
18. Utilisation selon la revendication 16 dans des réactions d'oxydation.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

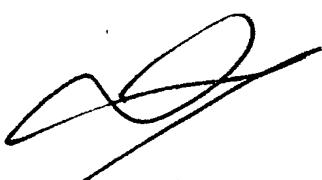
(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601



Vos références pour ce dossier (facultatif)		IB/BD
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		030091
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
MEMBRANE INORGANIQUE POREUSE CONTENANT DU CARBONE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		CHAU
Prénoms		Christophe
Adresse	Rue	28 place des Arts
	Code postal et ville	92500 RUEIL MALMAISON
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		UZIO
Prénoms		Denis
Adresse	Rue	4 square St Germain
	Code postal et ville	78160 MARLY LE ROI
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	11111
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S)		
DU (DES) DEMANDEUR(S)		
OU DU MANDATAIRE		
(Nom et qualité du signataire)		
Le 29 janvier 2003 Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle		



THIS PAGE BLANK (USPTO)